

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/092440 A1

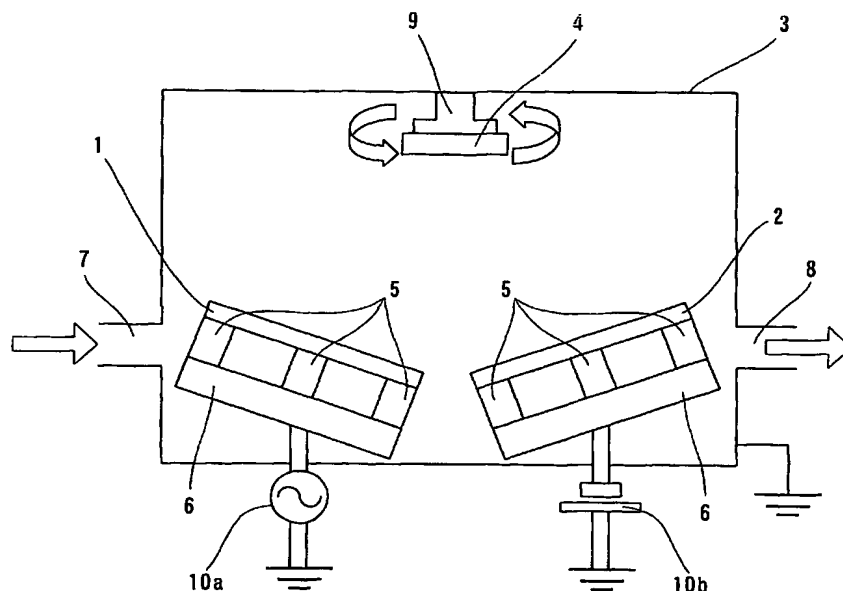
- (51) 国際特許分類: C23C 14/34, 14/58, 14/06, 30/00, C23F 1/44, H01M 4/88, 4/90, 14/00, B01J 35/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005378
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-111003 2003 年 4 月 16 日 (16.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩淵 芳典 (IWABUCHI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町三丁目 1 番 1 号 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 杉 信一郎 (SUGI, Shinichiro) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町三丁目 1 番 1 号 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 大野 信吾 (ONO, Shingo) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町三丁目 1 番 1 号 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 杉山 秀夫 (SUGIYAMA, Hideo) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町三丁目 1 番 1 号 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 吉川 雅人 (YOSHIKAWA, Masato) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町三丁目 1 番 1 号 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING POROUS THIN FILM

(54) 発明の名称: 多孔質薄膜の形成方法



(57) Abstract: A method for forming a porous thin film is characterized by formation of a composite thin film on a substrate, in which film a metal portion composed of a first metal component and a metal compound portion composed of a compound of a second metal component which is different from the first metal component are mixed-dispersed, and following removal of the metal portion from the composite thin film. A method for forming a porous thin film is alternatively characterized by formation of a composite thin film on a substrate, in which film a first metal portion composed of a first metal component and a second metal portion composed of a second metal component which is different from the first metal component are mixed-dispersed, and following removal of either one of the metal portions from the composite thin film.

(57) 要約: 基板上に、第 1 の金属成分からなる金属部分と、上記第 1 の金属成分とは異なる第 2 の金属成分の化合物からなる金属化合物部分とが互いに混合分散してなる複合薄膜を形成し、次いで上記

[続葉有]

WO 2004/092440 A1



(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

複合薄膜中の金属成分を除去すること、又は基板上に、第1の金属成分からなる第1の金属部分と、上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分からなる第2の金属部分とが互いに混合分散してなる複合薄膜を形成し、次いで上記複合薄膜中の第1又は第2のいずれかの金属部分のみを除去することを特徴とする多孔質薄膜の形成方法を提供する。

## 明 細 書

## 多孔質薄膜の形成方法

## 技術分野

- 5 本発明は、太陽電池の電極や光触媒等に用いられる多孔質金属酸化物薄膜等の多孔質金属化合物薄膜、燃料電池の触媒層等に用いられる多孔質金属薄膜などの多孔質薄膜の形成方法に関する。

## 背景技術

- 10 金属酸化物や金属の多孔質薄膜は、その比表面積の大きさから、単位容積当たり多くの活性点（作用点）が分散されていることが求められる部材に好適である。そのため、限られた容積に多くの活性点（作用点）を必要とする電極や触媒等の部材に適用され、太陽電池の電極や光触媒等の触媒などの分野で用いられている。
- 15 太陽電池においては金属酸化物半導体電極用として多孔質金属酸化物薄膜が用いられており、光変換材料としてシリコンを用いず、有機色素で増感された酸化物半導体を用いた太陽電池が知られている（特開平1-220308号公報、特開平5-504023号公報）。また、特開平10-92477号公報には、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物からなる酸化物半導体膜を有機色素増感型金属
- 20 酸化物半導体電極に用いた太陽電池が開示されているが、この場合半導体膜は、酸化物半導体微粉末のスラリーを透明電極上に塗布し、乾燥させて、その後焼成することにより形成している。

- この方法では、いわゆるゾルゲル法により酸化物半導体微粒子集合体の焼成物である多孔質金属酸化物薄膜を形成しているが、光エネルギー変換効率の高い
- 25 有機色素増感型金属酸化物半導体電極を得るためには、多孔質金属酸化物薄膜自体の比表面積を更に高いものとする必要があり、高い比表面積を有する多孔質金属酸化物半導体薄膜を形成する方法が求められている。

また、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 等の金属酸化物は、紫外線を吸収して超親水性化や酸化といった作用を与える光触媒機能を有するものとして知られており、

水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解等に広く使用されているが、その利用に際しては、このような光触媒作用を有する金属酸化物を基板上に薄膜状に成膜して固定化することがしばしば行われている。

この場合、上記のような金属酸化物薄膜の成膜方法としては、例えば、粉末に  
5 バインダーとして樹脂やゴムなどを混ぜて、これを基材に塗布して焼結させることにより成膜する方法や、金属アルコキシド溶液を用いてゲルコーティング膜を形成し、これを焼成するいわゆるゾルゲル法により成膜する方法、スパッタリングにより金属酸化物薄膜を形成する方法（特開平 1 1 - 9 2 1 7 6 号公報）などがある。

10 この光触媒として用いる金属酸化物薄膜の場合においても、少量で高い触媒活性を与える金属酸化物薄膜とするには、金属酸化物薄膜を多孔質化して、活性点を高分散化することが効果的であるが、上述したような従来の方法では、十分な比表面積を有する多孔質薄膜は得られておらず、太陽電池用の金属酸化物半導体薄膜同様、更に高い比表面積を有する多孔質金属酸化物薄膜を形成する方法が求  
15 められている。

また、燃料電池においては、電解質膜と多孔質支持体との間に触媒層が設けられているが、この触媒層は、一般的には活性炭等の担体に白金等の金属を担持させた担持触媒粒子をカーボンシート等の多孔質支持体に塗布する方法がとられているが、燃料電池の発電効率の向上のためには、この触媒の活性点を更に高分散  
20 化することが必要である。

## 発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、基板上に形成して用いられる太陽電池電極用の金属酸化物半導体薄膜、光触媒薄膜、燃料電池触媒層などの金  
25 属酸化物薄膜又は金属薄膜として好適な高い比表面積を有する多孔質金属化合物薄膜及び多孔質金属薄膜を形成することができる方法を提供することを目的とする。

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、基板上に、第 1 の金属成分からなる金属部分と、上記第 1 の金属成分とは異なる第 2 の金属成分

の化合物からなる金属化合物部分とが互いに混合分散してなる複合薄膜を形成し、次いで上記複合薄膜中の上記金属部分のみを除去することにより形成した多孔質薄膜が、高い比表面積を有するものとなること、特に、この方法を太陽電池電極用の金属酸化物半導体薄膜の形成方法として適用すれば、光エネルギー変換効率の  
5 高い有機色素増感型金属酸化物半導体電極が得られ、また、光触媒薄膜の形成方法として適用すれば、高い比表面積を有する活性点が高分散化された光触媒薄膜が得られることを見出した。

また、基板上に、第1の金属成分からなる第1の金属部分と、上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分からなる第2の金属部分とが互いに混合分散して  
10 なる複合薄膜を形成し、次いで上記複合薄膜中の上記第1の金属部分又は第2の金属部分のいずれかの金属部分のみを除去することにより形成した多孔質薄膜が、高い比表面積を有するものとなること、特に、この方法を燃料電池触媒層の形成方法として適用して、この触媒層として多孔質金属薄膜を形成すれば、触媒の活性点の高分散化が可能であり、この触媒層を用いた燃料電池の発電効率を向上させることができることを見出し、本発明をなすに至った。  
15

即ち、本発明は、以下の多孔質薄膜の形成方法を提供する。

請求項1：基板上に、第1の金属成分からなる金属部分と、上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分の化合物からなる金属化合物部分とが互いに混合分散してなる複合薄膜を形成し、次いで上記複合薄膜中の上記金属部分のみを除去す  
20 ることを特徴とする多孔質薄膜の形成方法。

請求項2：上記複合薄膜を、チャンバー内に第1の金属成分からなる金属ターゲット及び上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分の化合物からなる金属化合物ターゲットを設け、これらターゲットに電力を同時に印加してスパッタリングすることにより形成することを特徴とする請求項1記載の多孔質薄膜の形成方法。  
25

請求項3：上記金属化合物が、金属酸化物、金属窒化物又は金属酸化窒化物であることを特徴とする請求項1又は2記載の多孔質薄膜の形成方法。

請求項4：上記第1の金属成分がZn, Cr, Al, Cu, Si, Ti, Ag, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf,

Ta, W及びMgからなる群より選ばれる1種であり、上記第2の金属成分が上記群より選ばれる上記第1の金属成分とは異なる1種であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の多孔質薄膜の形成方法。

請求項5：上記第1の金属成分がZn, Cr, Al, Cu, Si, Ti, Ag, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W及びMgからなる群より選ばれる1種であり、上記第2の金属成分がZn, Ti, Nb, In, Sn, Sb及びWからなる群より選ばれる上記第1の金属成分とは異なる1種であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の多孔質薄膜の形成方法。

請求項6：上記第1の金属成分がZn, Cr, Al, Cu, Si, Ag, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W及びMgからなる群より選ばれる1種であり、上記第2の金属成分がTiであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の多孔質薄膜の形成方法。

請求項7：上記第1の金属成分及び第2の金属成分が、酸水溶液又はアルカリ水溶液中で複合薄膜中の金属部分のみを溶出させることができる組み合わせであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の多孔質薄膜の形成方法。

請求項8：上記金属部分の除去が、酸水溶液又はアルカリ水溶液により金属部分を溶解させるものであることを特徴とする請求項7記載の多孔質薄膜の形成方法。

請求項9：上記金属部分を除去した後、更に焼成することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項記載の多孔質薄膜の形成方法。

請求項10：基板上に、第1の金属成分からなる第1の金属部分と、上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分からなる第2の金属部分とが互いに混合分散してなる複合薄膜を形成し、次いで上記複合薄膜中の上記第1の金属部分又は第2の金属部分のいずれかの金属部分のみを除去することを特徴とする多孔質薄膜の形成方法。

請求項11：上記複合薄膜を、チャンバー内に第1の金属成分からなる第1の金属ターゲット及び上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分からなる第2の金属ターゲットを設け、これらターゲットに電力を同時に印加してスパッタリングすることにより形成することを特徴とする請求項10記載の多孔質薄膜の形成

方法。

請求項 12 : 上記第 1 の金属成分が Pt, Ru, Ir, Rh, Zn, Cr, Al, Cu, Si, Ti, Ag, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W 及び Mg からなる群より選ばれる 1 種であり、  
5 上記第 2 の金属成分が上記群より選ばれる上記第 1 の金属成分とは異なる 1 種であることを特徴とする請求項 10 又は 11 記載の多孔質薄膜の形成方法。

請求項 13 : 上記第 1 の金属成分及び第 2 の金属成分が、酸水溶液又はアルカリ水溶液中で複合薄膜中のいずれかの金属部分のみを溶出させることができる組み合わせであることを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれか 1 項記載の多孔質  
10 薄膜の形成方法。

請求項 14 : 上記金属部分の除去が、酸水溶液又はアルカリ水溶液により第 1 又は第 2 のいずれかの金属部分のみを溶解させるものであることを特徴とする請求項 13 記載の多孔質薄膜の形成方法。

本発明によれば、基板上に形成して用いられる太陽電池電極用の金属酸化物半  
15 導体薄膜、光触媒薄膜、燃料電池触媒層などの金属酸化物薄膜又は金属薄膜として好適な高い比表面積を有する多孔質金属化合物薄膜及び多孔質金属薄膜を形成することができる。

#### 図面の簡単な説明

20 第 1 図は、本発明の第 1 の態様の一実施例に係る多孔質薄膜の形成方法における、複合薄膜をスパッタリングにより形成するためのスパッタリング装置の概略平面図である。

第 2 図は、本発明の第 2 の態様の一実施例に係る多孔質薄膜の形成方法における、複合薄膜をスパッタリングにより形成するためのスパッタリング装置の概略  
25 平面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明につき更に詳述する。

本発明の第 1 の態様に係る多孔質薄膜の形成方法は、基板上に、第 1 の金属成

分からなる金属部分と、上記第 1 の金属成分とは異なる第 2 の金属成分の化合物からなる金属化合物部分とが互いに混合分散してなる複合薄膜を形成し、次いで上記複合薄膜中の上記金属部分のみを除去することにより多孔質薄膜を形成するものである。

- 5      この第 1 の態様において、対象となる基材の種類は特に制限されず、多孔質薄膜の用途に合わせて適宜選択されるが、太陽電池電極用の金属酸化物半導体薄膜を形成する場合は、例えば、ITO やフッ素ドープ酸化スズを被覆したガラス基板を基板として用いることができる。また、光触媒薄膜を形成する場合は、セラミックス、樹脂等が適用可能である。この場合、セラミックス基材としては、  
10      ンアルカリガラス、石英ガラス等のガラスなど、樹脂基材としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の炭化水素系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂などが挙げられる。

- この第 1 の態様においては、複合薄膜は、チャンバー内に第 1 の金属成分から  
15      なる金属ターゲット及び上記第 1 の金属成分とは異なる第 2 の金属成分の化合物からなる金属化合物ターゲットを設ける、又は第 1 の金属成分からなる金属ターゲット及び上記第 1 の金属成分とは異なる第 2 の金属成分からなる金属ターゲットを、第 1 の金属成分を酸化物、窒化物、酸化窒化物等の化合物を形成しにくいもの、第 2 の金属成分を上記化合物を形成しやすいものとして組み合わせて設け、  
20      これらターゲットに電力を同時に印加してスパッタリングすることにより形成することができる。

- このような方法としては、例えば、図 1 に示されるように、チャンバー 3 内に、第 1 の金属成分からなる金属ターゲット 1 及び上記第 1 の金属成分とは異なる第 2 の金属成分の化合物からなる金属化合物ターゲット 2 を配設し、これらターゲット 1、2 に電力を同時に印加することによって生じるスパッタリング雰囲気  
25      （主に、金属ターゲット 1 及び金属酸化物ターゲット 2 のスパッタリング面から基材 4 側へ向かう空間に形成される）中、複合薄膜を形成する基材 4 を、その複合薄膜を形成する面をターゲット 1、2 のスパッタリング面に向けて回転させながらスパッタリングすることにより形成することができる。なお、図 1 中、5 は



磁石、6はターゲット電極、7はガス導入口、8はガス排気口（減圧口）、9は回転台、10aはRF電源、10bはDC電源を示す。

このような方法により、複合薄膜を形成すれば、複合薄膜は第1の金属成分からなる微細な金属部分と、第2の金属成分の化合物からなる微細な金属化合物部分とが互いに高分散した状態で成膜される。また、特にこの場合は、基板を回転させているので、複合薄膜の金属部分と金属酸化物部分の面方向の分散状態を均一とすることができる。更に、この場合、各々のターゲットに印加する電力を変更することにより、金属部分と金属酸化物部分の比率を変更することも可能である。また更に、第1及び第2ターゲットを矩形ターゲットとして一定の角度傾けて配置することにより、フィルム基板のロールツーロール（Roll to Roll）や、ガラス基板のインラインコーティングにも適用可能である。

この第1の態様においては、金属化合物として、金属酸化物、金属窒化物、金属酸化窒化物が好ましく挙げられる。

スパッタリングガスとしては、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを用いることができる。また、金属酸化物、金属窒化物、金属酸化窒化物のターゲットを用いて複合薄膜を形成する場合には、金属酸化物を用いる場合は酸素ガス、金属窒化物を用いる場合は窒素ガス、金属酸化窒化物を用いる場合は酸素ガス、窒素ガス又は酸化窒素ガスを少量であれば併用することも可能である。一方、第1の金属成分からなる金属ターゲットと上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分からなる金属ターゲットとを組み合わせる場合は、第2の金属成分の化合物として金属酸化物を形成する場合は酸素ガス、金属窒化物を形成する場合は窒素ガス、金属酸化窒化物を形成する場合は酸素ガス、窒素ガス又は酸化窒素ガスを用いることにより、第2の金属成分の化合物を形成することができる。ターゲットへの電力の印加方式は特に限定されず、形成する複合薄膜の種類に応じて選定され、RF、AC、DC電源のいずれをも用いることができ、ターゲット毎に異なる電源を用いてもよい。

また、上記第1及び第2の金属成分としては、第1の金属成分がZn, Cr, Al, Cu, Si, Ti, Ag, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W及びMgからなる群より選ばれる1種

であり、上記第2の金属成分が上記群より選ばれる上記第1の金属成分とは異なる1種、特に、Zn, Ti, Nb, In, Sn, Sb及びWからなる群より選ばれる上記第1の金属成分とは異なる1種であることが好ましい。

特に、金属化合物がチタン化合物である場合（第2の金属成分がTiの場合）  
5 は、第1の金属成分はZn, Cr, Al, Cu, Si, Ag, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W及びMgからなる群より選ばれる1種が好適である。

なお、第1の金属成分及び第2の金属成分のいずれの組み合わせにおいても、  
第1の金属成分及び第2の金属成分が、酸水溶液又はアルカリ水溶液中で複合薄  
10 膜中の金属部分のみを溶出させることができる組み合わせであることが好ましい。

なお、複合薄膜の厚さは多孔質薄膜の用途に応じて適宜選定されるが、10 nm  
m~20  $\mu$ m、特に100 nm~10  $\mu$ mであることが好ましい。

本発明の第1の態様に係る多孔質薄膜の形成方法においては、上記複合薄膜中  
の上記金属部分のみを除去することにより多孔質薄膜を形成する。従って、この  
15 場合、多孔質薄膜は、多孔質金属化合物薄膜となる。金属部分を除去する方法と  
しては、第1の金属成分及び第2の金属成分が、酸水溶液又はアルカリ水溶液中  
で複合薄膜中の金属部分のみを溶出させることができる組み合わせである場合に  
は、酸水溶液又はアルカリ水溶液により金属部分を溶解させる方法が採用し得、  
上記複合薄膜を酸水溶液又はアルカリ水溶液に浸漬する方法が適用できる。

20 酸水溶液、アルカリ水溶液は、第1及び第2の金属成分の種類及び組み合わせ  
に合わせて適宜選択される。使用される酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、  
酢酸、弗酸、クロム酸、過酸化水素、過塩素酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、  
クエン酸、シュウ酸、臭化水素等が挙げられ、これらを単体で又はこれらを混合  
した混酸で水溶液として用いることができる。また、溶解する金属によっては、  
25 混酸と塩化第二鉄のような金属塩化物、金属硫化物との混合水溶液を用いること  
もできる。一方、アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム  
等の水溶液やアンモニア水などを用いることができる。なお、酸水溶液、アルカ  
リ水溶液の濃度、組成は、溶解する金属の種類に応じて適宜選定することができ  
る。

なお、この第1の態様においては、金属部分を除去した後、更に焼成することが好ましく、焼成することにより強度が高い多孔質薄膜を得ることができる。

次に、本発明の第2の態様に係る多孔質薄膜の形成方法について説明する。

本発明の第2の態様に係る多孔質薄膜の形成方法は、基板上に、第1の金属成分からなる第1の金属部分と、上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分からなる第2の金属部分とが互いに混合分散してなる複合薄膜を形成し、次いで上記複合薄膜中の上記第1の金属部分又は第2の金属部分のいずれかの金属部分のみを除去することにより多孔質薄膜を形成するものである。

この第2の態様において、対象となる基材の種類は特に制限されず、多孔質薄膜の用途に合わせて適宜選択されるが、燃料電池用の触媒として多孔質薄膜を形成する場合は、燃料電池用に用いられる高分子電解質膜を基板として用いることができる。

この第2の態様においては、複合薄膜は、チャンバー内に第1の金属成分からなる第1の金属ターゲット及び上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分からなる第2の金属ターゲットを設け、これらターゲットに電力を同時に印加してスパッタリングすることにより形成することができる。

このような方法としては、例えば、図2に示されるように、チャンバー3内に、第1の金属成分からなる第1の金属ターゲット1a及び上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分からなる第2の金属ターゲット1bを配設し、これらターゲット1a、1bに電力を同時に印加することによって生じるスパッタリング雰囲気（主に、第1の金属ターゲット1a及び第2の金属ターゲット1bのスパッタリング面から基材4側へ向かう空間に形成される）中、複合薄膜を形成する基材4を、その複合薄膜を形成する面をターゲット1a、1bのスパッタリング面に向けて回転させながらスパッタリングすることにより形成することができる。

なお、図1中、5は磁石、6はターゲット電極、7はガス導入口、8はガス排気口（減圧口）、9は回転台、10aはRF電源、10bはDC電源を示す。

このような方法により、複合薄膜を形成すれば、複合薄膜は第1の金属成分からなる微細な第1の金属部分と、第2の金属成分からなる微細な第2の金属部分とが互いに高分散した状態で成膜される。また、特にこの場合は、基板を回転さ

せているので、複合薄膜の第1の金属部分と第2の金属部分の面方向の分散状態を均一とすることができる。更に、この場合、各々のターゲットに印加する電力を変更することにより、第1の金属部分と第2の金属部分の比率を変更することも可能である。

- 5      スパッタリングガスとしては、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを用いることができる。また、ターゲットへの電力の印加方式は特に限定されず、形成する複合薄膜の種類に応じて選定され、RF、AC、DC電源のいずれをも用いることができ、ターゲット毎に異なる電源を用いてもよい。

また、上記第1及び第2の金属成分としては、上記第1の金属成分がPt, Ru, Ir, Rh, Zn, Cr, Al, Cu, Si, Ti, Ag, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W及びMgからなる群より選ばれる1種であり、上記第2の金属成分が上記群より選ばれる上記第1の金属成分とは異なる1種であることが好ましい。

- 15      なお、第1の金属成分及び第2の金属成分のいずれの組み合わせにおいても、第1の金属成分及び第2の金属成分が、酸水溶液又はアルカリ水溶液中で複合薄膜中のいずれかの金属成分のみを溶出させることができる組み合わせであることが好ましい。

なお、複合薄膜の厚さは多孔質薄膜の用途に応じて適宜選定されるが、1～500nm、特に10～50nmであることが好ましい。

- 20      本発明の第2の態様に係る多孔質薄膜の形成方法においては、上記複合薄膜中の上記第1の金属部分又は第2の金属部分のいずれかの金属部分のみを除去することにより多孔質薄膜を形成する。従って、この場合、多孔質薄膜は、多孔質金属薄膜となる。金属部分を除去する方法としては、第1の金属成分及び第2の金属成分が、酸水溶液又はアルカリ水溶液中で複合薄膜中の第1の金属部分又は第2の金属部分のいずれかの金属部分のみを溶出させることができる組み合わせである場合には、酸水溶液又はアルカリ水溶液により第1又は第2のいずれかの金属部分のみを溶解させる方法が採用し得、上記複合薄膜を酸水溶液又はアルカリ水溶液に浸漬する方法が適用できる。

酸水溶液、アルカリ水溶液は、第1及び第2の金属成分の種類及び組み合わせ

- に合わせて適宜選択される。使用される酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、弗酸、クロム酸、過酸化水素、過塩素酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、クエン酸、シュウ酸、臭化水素等が挙げられ、これらを単体で又はこれらを混合した混酸で水溶液として用いることができる。また、溶解する金属によっては、
- 5 混酸と塩化第二鉄のような金属塩化物、金属硫化物との混合水溶液を用いることもできる。一方、アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液やアンモニア水などを用いることができる。なお、酸水溶液、アルカリ水溶液の濃度、組成は、溶解する金属の種類に応じて適宜選定することができる。
- 10 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

#### [実施例 1]

##### 多孔質薄膜（太陽電池電極用金属酸化物半導体薄膜）の形成

- 15 マグネトロンDCスパッタ装置にターゲットとしてTiO<sub>x</sub>（旭硝子セラミック製 TXO）ターゲット及びZnターゲットをセットし、真空チャンバーに基板としてフッ素ドーパ酸化スズを被覆したガラスをセットして、ターボ分子ポンプで $5 \times 10^{-4}$  Paまで排気した後、Arガスを99 sccm、O<sub>2</sub>ガスを1 sccmの流量で混合ガスとして導入し、圧力が0.5 Paとなるように調整した
- 20 後、TiO<sub>x</sub>ターゲットに1 kW、Znターゲットに100 Wの電力を印加してスパッタリングすることにより、フッ素ドーパ酸化スズを被覆したガラスの導電面に約1500 nmのTiO<sub>x</sub>/Zn複合薄膜を成膜した。

- 次いで上記複合薄膜を成膜したフッ素ドーパ酸化スズを被覆したガラス基板を1 N硫酸水溶液に室温で30分間浸漬することにより、複合薄膜からZnを溶出
- 25 させて除去し、更に、大気雰囲気中、450℃で30分焼成してTiO<sub>x</sub>の多孔質薄膜を形成した。

##### 分光増感色素の吸着

分光増感色素溶液として、 $3 \times 10^{-4}$  mol/lのシスージ（チオシアナト）ービス（2, 2'-ビピリジル-4-ジカルボキシレート-4'-テトラブ

チルアンモニウムカルボキシレート) ルテニウム (I I) -エタノール溶液を調製し、この溶液に上記  $TiO_x$  の多孔質薄膜を形成したフッ素ドープ酸化スズを被覆したガラス基板を、室温で18時間浸漬して、分光増感色素を吸着させて金属酸化物半導体電極を得た。この分光増感色素の吸着量は、 $TiO_x$  の多孔質薄膜の表面積  $1\text{ cm}^2$  あたり  $8\text{ }\mu\text{g}$  であった。

#### 太陽電池の作製

上記金属酸化物半導体電極を一方の電極とし、対電極としてフッ素をドープした酸化スズをコートし、更にその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用いた。2つの電極の間に電解質を入れ、この側面を樹脂で封止した後、リード線を取り付けて、本発明の太陽電池を作製した。なお、電解質としては、アセトニトリルの溶媒にヨウ化リチウム、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ヨウ素及びt-ブチルピリジンを、それぞれの濃度が  $0.1\text{ mol/l}$ 、 $0.3\text{ mol/l}$ 、 $0.05\text{ mol/l}$ 、 $0.5\text{ mol/l}$  となるように溶解させたものを用いた。

得られた太陽電池に、ソーラーシュミレーターで  $100\text{ W/cm}^2$  の強度の光を照射したところ、 $V_{oc}$  (開回路状態の電圧) は  $0.62\text{ V}$ 、 $J_{sc}$  (回路を短絡したときに流れる電流の密度) は  $1.30\text{ mA/cm}^2$ 、 $FF$  (曲線因子) は  $0.54$ 、 $\eta$  (変換効率) は  $4.35\%$  であり、太陽電池として優れていることがわかった。

20

#### [比較例1]

##### 薄膜 (太陽電池電極用金属酸化物半導体薄膜) の形成

マグネトロンDCスパッタ装置にターゲットとして  $TiO_x$  (旭硝子セラミック製 TXO) ターゲットをセットし、真空チャンバーに基板としてフッ素ドープ酸化スズを被覆したガラスをセットして、ターボ分子ポンプで  $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  まで排気した後、 $Ar$  ガスを  $98\text{ sccm}$ 、 $O_2$  ガスを  $2\text{ sccm}$  の流量で混合ガスとして導入し、圧力が  $0.5\text{ Pa}$  となるように調整した後、 $TiO_x$  ターゲットに  $1\text{ kW}$  の電力を印加してスパッタリングすることにより、フッ素ドープ酸化スズを被覆したガラスの導電面に約  $1000\text{ nm}$  の  $TiO_x$  薄膜を成膜し、

25

更に、大気雰囲気中、450℃で30分焼成した。

#### 分光増感色素の吸着

実施例1と同様の方法で分光増感色素を吸着させた。この分光増感色素の吸着量は、 $\text{TiO}_x$ の多孔質薄膜の表面積 $1\text{ cm}^2$ あたり $0.6\text{ }\mu\text{g}$ であった。

#### 5 太陽電池の作製

実施例1と同様の方法で太陽電池を作製した。この太陽電池の $V_{oc}$ は0.58V、 $J_{sc}$ は $0.52\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、FF（曲線因子）は0.50、 $\eta$ （変換効率）は1.51%であり、実施例1と比べて性能が劣るものであった。

#### 10 〔比較例2〕

##### 薄膜（太陽電池電極用金属酸化物半導体薄膜）の形成

マグネトロンDCスパッタ装置にターゲットとしてTiターゲットをセットし、真空チャンバーに基板としてフッ素ドーパ酸化スズを被覆したガラスをセットして、ターボ分子ポンプで $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで排気した後、Arガスを80 sccm、 $\text{O}_2$ ガスを20 sccmの流量で混合ガスとして導入し、圧力が0.5 Paとなるように調整した後、Tiターゲットに1kWの電力を印加してスパッタリングすることにより、フッ素ドーパ酸化スズを被覆したガラスの導電面に約1000nmの $\text{TiO}_x$ 薄膜を成膜し、更に、大気雰囲気中、450℃で30分焼成した。

#### 20 分光増感色素の吸着

実施例1と同様の方法で分光増感色素を吸着させた。この分光増感色素の吸着量は、 $\text{TiO}_x$ の多孔質薄膜の表面積 $1\text{ cm}^2$ あたり $0.5\text{ }\mu\text{g}$ であった。

#### 太陽電池の作製

実施例1と同様の方法で太陽電池を作製した。この太陽電池の $V_{oc}$ は0.56V、 $J_{sc}$ は $0.53\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、FF（曲線因子）は0.47、 $\eta$ （変換効率）は1.39%であり、実施例1と比べて性能が劣るものであった。

## [実施例2]

多孔質薄膜（光触媒薄膜）の形成

マグネトロンDCスパッタ装置にターゲットとしてTiO<sub>x</sub>（旭硝子セラミック製 TXO）ターゲット及びZnターゲットをセットし、真空チャンバーに基板としてノンアルカリガラスをセットして、ターボ分子ポンプで $5 \times 10^{-4}$  Paまで排気した後、Arガスを99 sccm、O<sub>2</sub>ガスを1 sccmの流量で混合ガスとして導入し、圧力が0.5 Paとなるように調整した後、TiO<sub>x</sub>ターゲットに1 kW、Znターゲットに100 Wの電力を印加してスパッタリングすることにより、ノンアルカリガラスの表面に約600 nmのTiO<sub>x</sub>/Zn複合薄膜を成膜した。

次いで上記複合薄膜を成膜したノンアルカリガラス基板を1 N硫酸水溶液に室温で30分間浸漬することにより、複合薄膜からZnを溶出させて除去し、更に、大気雰囲気中、450℃で30分焼成してTiO<sub>x</sub>の多孔質薄膜を形成した。

光触媒性能の評価

上記TiO<sub>x</sub>の多孔質薄膜を形成したノンアルカリガラス基板を22 ml アマランス（赤色顔料）溶液（3 ml / l）中に浸漬し、250 W超高压水銀灯を照射（20分）して、その濃度変化を紫外-可視光度計で測定したところ、アマランスの分解率は87.2%と高い値であった。

## [比較例3]

薄膜（光触媒薄膜）の形成

マグネトロンDCスパッタ装置にターゲットとしてTiO<sub>x</sub>（旭硝子セラミック製 TXO）ターゲットをセットし、真空チャンバーに基板としてノンアルカリガラスをセットして、ターボ分子ポンプで $5 \times 10^{-4}$  Paまで排気した後、Arガスを98 sccm、O<sub>2</sub>ガスを2 sccmの流量で混合ガスとして導入し、圧力が0.5 Paとなるように調整した後、TiO<sub>x</sub>ターゲットに1 kWの電力を印加してスパッタリングすることにより、ノンアルカリガラスの表面に約300 nmのTiO<sub>x</sub>薄膜を成膜し、更に、大気雰囲気中、450℃で30分焼成した。



### 光触媒性能の評価

実施例 2 と同様の方法で、光触媒性能を評価した。この薄膜のアマランスの分解率は 43.4% であり実施例 2 に比べ分解性能が劣るものであった。

#### 5        [比較例 4]

##### 薄膜（光触媒薄膜）の形成

マグネトロン DC スパッタ装置にターゲットとして Ti ターゲットをセットし、真空チャンバーに基板としてノンアルカリガラスをセットして、ターボ分子ポンプで  $5 \times 10^{-4}$  Pa まで排気した後、Ar ガスを 80 sccm、O<sub>2</sub> ガスを 20  
10 sccm の流量で混合ガスとして導入し、圧力が 0.5 Pa となるように調整した後、Ti ターゲットに 1 kW の電力を印加してスパッタリングすることにより、ノンアルカリガラスの表面に約 300 nm の TiO<sub>x</sub> 薄膜を成膜し、更に、大気雰囲気中、450℃ で 30 分焼成した。

##### 光触媒性能の評価

15        実施例 2 と同様の方法で、光触媒性能を評価した。この薄膜のアマランスの分解率は 39.7% であり実施例 2 に比べ分解性能が劣るものであった。

#### [実施例 3]

##### 多孔質薄膜（燃料電池反応層）の形成

20        マグネトロン DC スパッタ装置にターゲットとして Pt ターゲット及び Zn ターゲットをセットし、真空チャンバーに基板として電解質膜であるナフィオン 112（デュポン社製）をセットして、ターボ分子ポンプで  $5 \times 10^{-4}$  Pa まで排気した後、Ar ガスを 100 sccm の流量で導入し、圧力が 0.5 Pa となるように調整した後、Pt ターゲットに 1 kW、Zn ターゲットに 100 W の電力を印加してスパッタリングすることにより、電解質膜であるナフィオン 112  
25        の表面上に 20 nm の Pt / Zn 複合薄膜を成膜した。更に、上記の処理を電解質膜の反対側の面にも施し、電解質膜の両面に各々 20 nm の Pt / Zn 複合薄膜が成膜された電解質膜を得た。

次いで上記複合薄膜を成膜した電解質膜を 1 N 硫酸水溶液に室温で 30 分間浸

漬することにより、複合薄膜からZnを溶出させて除去してPtの多孔質薄膜を形成した。

#### 膜電極積層体の形成

得られたPtの多孔質薄膜が両面に形成された電解質膜に、粒径が50nmの  
5 カーボン粒子を電解質膜と同成分のナフィオン117（デュポン社製）溶液中に  
混練してペースト状としたカーボンペーストを印刷（塗布）した。

次いで、カーボンペーストを塗布した電解質膜の両面に、アノード及びカソードとなるカーボンペーパーを各々の面に重ね合わせ、120℃の温度、5MPaの圧力で10分間ホットプレスすることにより、膜電極積層体を形成した。

#### 10 燃料電池の作製及び評価

得られた膜電極積層体をグラファイト製セパレーターに挟み込んで燃料電池を作製し、アノード側から加湿した水素を、カソード側から加湿した酸素を各々供給して、燃料電池を稼働させ、その電流－電圧特性を測定したところ、開回路電圧が0.82V、限界電流密度が0.33A/cm<sup>2</sup>であった。

15

#### 〔比較例5〕

#### 薄膜（燃料電池反応層）の形成

マグネトロンDCスパッタ装置にターゲットとしてPtターゲットをセットし、真空チャンバーに基板として電解質膜であるナフィオン112（デュポン社製）  
20 をセットして、ターボ分子ポンプで $5 \times 10^{-4}$ Paまで排気した後、Arガスを100sccmの流量で導入し、圧力が0.5Paとなるように調整した後、Ptターゲットに1kWの電力を印加してスパッタリングすることにより、電解質膜であるナフィオン112の表面上に20nmのPt薄膜を成膜した。更に、上記の処理を電解質膜の反対側の面にも施し、電解質膜の両面に各々20nmの  
25 Pt薄膜が成膜された電解質膜を得た。

#### 膜電極積層体の形成

実施例3と同様の方法で膜電極積層体を形成した。

#### 燃料電池の作製及び評価

実施例3と同様の方法で燃料電池を作製し、その電流－電圧特性を測定したと

ころ、開回路電圧が0.66 V、限界電流密度が0.17 A/cm<sup>2</sup>であり、実施例3と比較して燃料電池性能に劣るものであった。

## 請 求 の 範 囲

1. 基板上に、第1の金属成分からなる金属部分と、上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分の化合物からなる金属化合物部分とが互いに混合分散してなる複合薄膜を形成し、次いで上記複合薄膜中の上記金属部分のみを除去すること  
5 を特徴とする多孔質薄膜の形成方法。
2. 上記複合薄膜を、チャンバー内に第1の金属成分からなる金属ターゲット及び上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分の化合物からなる金属化合物ターゲットを設け、これらターゲットに電力を同時に印加してスパッタリングすることにより形成することを特徴とする請求項1記載の多孔質薄膜の形成方法。
- 10 3. 上記金属化合物が、金属酸化物、金属窒化物又は金属酸化窒化物であることを特徴とする請求項1又は2記載の多孔質薄膜の形成方法。
4. 上記第1の金属成分がZn, Cr, Al, Cu, Si, Ti, Ag, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W及びMgからなる群より選ばれる1種であり、上記第2の金属成分が上記群より  
15 選ばれる上記第1の金属成分とは異なる1種であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の多孔質薄膜の形成方法。
5. 上記第1の金属成分がZn, Cr, Al, Cu, Si, Ti, Ag, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W及びMgからなる群より選ばれる1種であり、上記第2の金属成分がZn, T  
20 i, Nb, In, Sn, Sb及びWからなる群より選ばれる上記第1の金属成分とは異なる1種であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の多孔質薄膜の形成方法。
6. 上記第1の金属成分がZn, Cr, Al, Cu, Si, Ag, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W及び  
25 Mgからなる群より選ばれる1種であり、上記第2の金属成分がTiであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の多孔質薄膜の形成方法。
7. 上記第1の金属成分及び第2の金属成分が、酸水溶液又はアルカリ水溶液中で複合薄膜中の金属部分のみを溶出させることができる組み合わせであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の多孔質薄膜の形成方法。

8. 上記金属部分の除去が、酸水溶液又はアルカリ水溶液により金属部分を溶解させるものであることを特徴とする請求項7記載の多孔質薄膜の形成方法。

9. 上記金属部分を除去した後、更に焼成することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項記載の多孔質薄膜の形成方法。

5 10. 基板上に、第1の金属成分からなる第1の金属部分と、上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分からなる第2の金属部分とが互いに混合分散してなる複合薄膜を形成し、次いで上記複合薄膜中の上記第1の金属部分又は第2の金属部分のいずれかの金属部分のみを除去することを特徴とする多孔質薄膜の形成方法。

10 11. 上記複合薄膜を、チャンバー内に第1の金属成分からなる第1の金属ターゲット及び上記第1の金属成分とは異なる第2の金属成分からなる第2の金属ターゲットを設け、これらターゲットに電力を同時に印加してスパッタリングすることにより形成することを特徴とする請求項10記載の多孔質薄膜の形成方法。

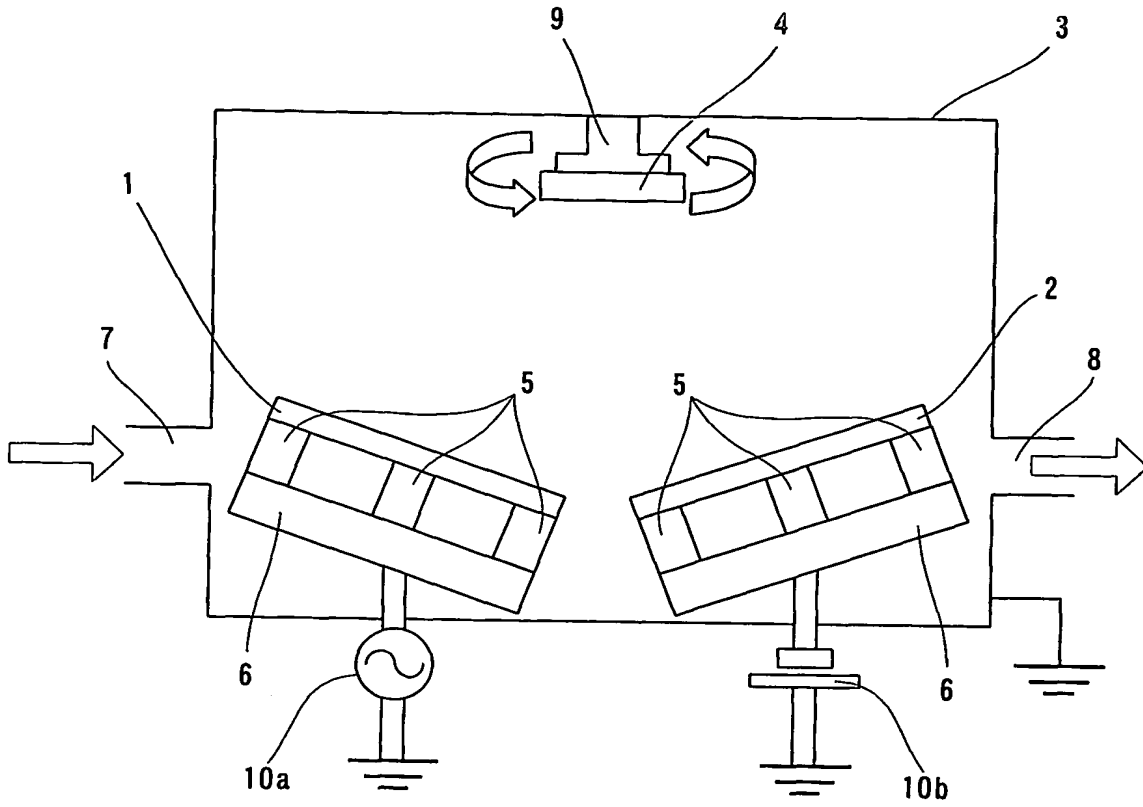
12. 上記第1の金属成分がPt, Ru, Ir, Rh, Zn, Cr, Al, Cu,  
15 Si, Ti, Ag, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W及びMgからなる群より選ばれる1種であり、上記第2の金属成分が上記群より選ばれる上記第1の金属成分とは異なる1種であることを特徴とする請求項10又は11記載の多孔質薄膜の形成方法。

13. 上記第1の金属成分及び第2の金属成分が、酸水溶液又はアルカリ水溶液中で複合薄膜中のいずれかの金属部分のみを溶出させることができる組み合わせであることを特徴とする請求項10乃至12のいずれか1項記載の多孔質薄膜の形成方法。

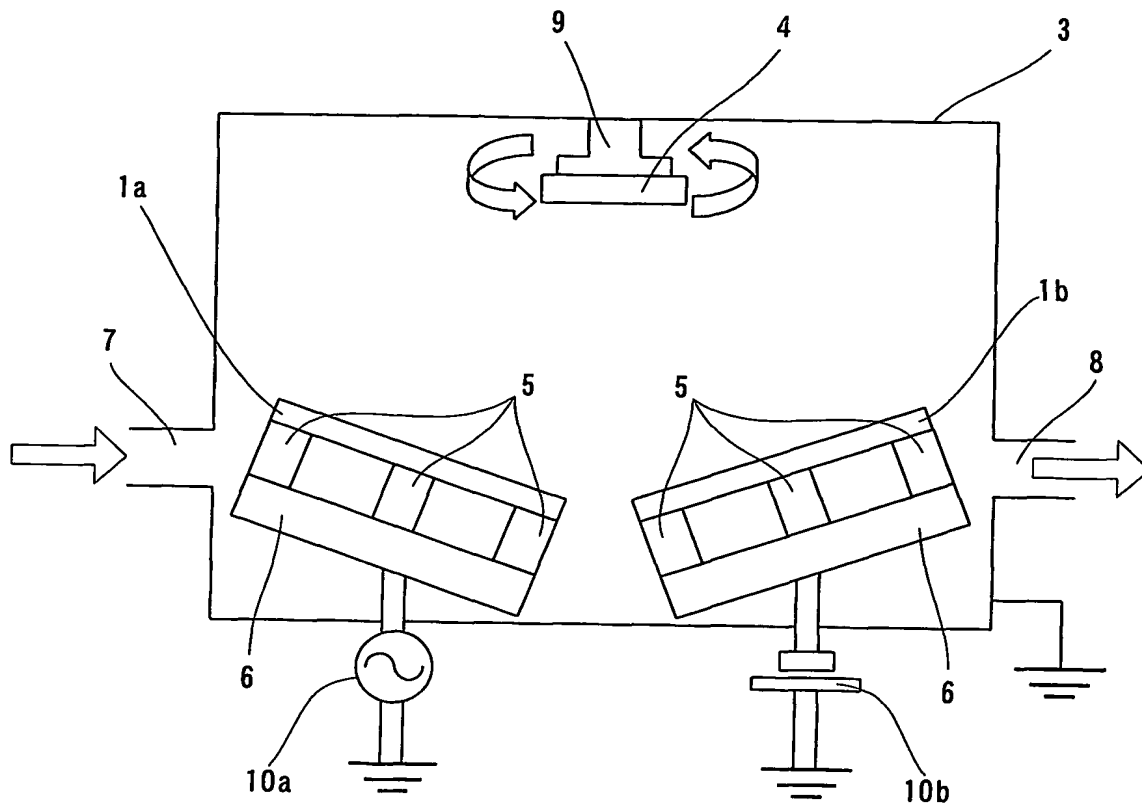
14. 上記金属部分の除去が、酸水溶液又はアルカリ水溶液により第1又は第2のいずれかの金属部分のみを溶解させるものであることを特徴とする請求項13  
25 記載の多孔質薄膜の形成方法。

1/2

第 1 図



第 2 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005378

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/34, C23C14/58, C23C14/06, C23C30/00, C23F1/44,  
H01M4/88, H01M4/90, H01M14/00, B01J35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/00-14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, SCIENCE DIRECT

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-059063 A (Clarion Co., Ltd.), 05 April, 1985 (05.04.85), Full text (Family: none)	1-3 4-9
X Y	JP 01-123067 A (Nihon Kentetsu Co., Ltd.), 16 May, 1989 (16.05.89), Full text (Family: none)	10-14 4-9
A	JP 07-150356 A (Canon Inc.), 13 June, 1995 (13.06.95), Full text (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 July, 2004 (06.07.04)

Date of mailing of the international search report  
20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C23C14/34, C23C14/58, C23C14/06, C23C30/00, C23F1/44,  
H01M4/88, H01M4/90, H01M14/00, B01J35/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C23C14/00-14/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, SCIENCE DIRECT

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 60-059063 A (クラリオン株式会社) 1985. 04. 05, 全文, (ファミリーなし)	1-3 4-9
X Y	JP 01-123067 A (日本建鐵株式会社) 1989. 05. 16, 全文, (ファミリーなし)	10-14 4-9
A	JP 07-150356 A (キヤノン株式会社) 1995. 06. 13, 全文, (ファミリーなし)	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 07. 2004

国際調査報告の発送日

20. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
吉田 直裕

4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416